Ni, Cu の Cu-Bi, Ni-Bi 溶液への溶解現象*

三 宅 正 宜**

Masanobu Miyake: On the Dissolution of Solid Nickel and Copper in Liquid Copper-Bismuth and Nickel-Bismuth Solutions. A Kinetic study has been made on the dissolution of solid Ni in liquid Cu-Bi and Cu in Ni-Bi solutions of various concentrations. The experiments were carried out under the static and isothermal conditions in the temperature range of 450°~550°C and the dissolution process was followed by analyzing small samples drawn successively from the liquid solution during the course of a run. It was found that the dissolution process for these systems followed the same expression of the form of $n=n_s\{1-\exp(-k\cdot S/V\cdot t)\}$ as that which was applied to the dissolution process of these solid metals in pure liquid Bi, and that the obtained values of solution rate constant decreased linearly with the increasing Cu or Ni concentration in solutions. On the other hand, it was shown that the solubilities of Ni in Cu-Bi solutions decreased with the increasing Cu concentration in solution, while those of Cu in Ni-Bi solutions increased with the increase in Ni concentration. Assuming a stronger mutual interaction between Ni and Cu atoms coexisting in solution, an explanation for the dissolution mechanism of these systems are proposed.

(Received July 4, 1963)

I. 緒 言

液体-固体金属間反応の最も基礎的な例として、著者らはさきに Ni, Cu あるいは Ag などの液体 Bi への溶解速度を恒温、静的条件下^{(1)~(3)}、および、恒温、動的条件下⁽⁴⁾で測定し、これらの固体金属の液体 Bi への溶解現象について主として反応速度論的見地から考察を行なった。このような 2 成分系から出発して、さらに複雑な多成分系の反

応を考察する場合もやはり固体成分の溶解現象は基礎的な反応過程の一つとして重要である。いま、多成分系[†]の溶解現象を例とすると、反応系として、(1) 多成分よりなる(固体)合金の液体純金属への溶解、(2) 多成分よりなる液体合金(溶液)への固体純金属の溶解、および、(3) 固体合金の液体合金への溶解の三つに大別できる。しかし、固体

** 大阪大学 工学部 原子力工学教室 (Department of Nuclear Engineering, College of Engineering, Osaka University, Osaka)

* 1961年4月本会東京大会に発表

(1) 佐野, 三宅, 小西: 本誌, **24**(1960), 452.

(2) T. Sano, M. Miyake and T. Konishi: Trans. JIM, **2**(1961), 33.

(3) 三宅, 佐野: 本誌, **26**(1962), 386.

(4) 三宅: 本誌, **28**(1964), 111.

† 成分としては金属のみを考えている。

が多元合金である (1) の反応系において 2 種以上の合金成分が認めうる溶解度を持つ場合には、溶解の開始とともに液体純金属はただちに溶け出した合金成分を含む溶液となる。すなわち、このような (1) の反応系は実際には (3) の反応系に含まれることになる。したがって、一般に多成分系の液体としては常に溶液が対象となってくる。このように、固体が合金の場合は溶け出したある合金成分が他の合金成分の溶解にどのような影響を与えるかを考慮しなければならない。すなわち、(2) の反応系は (3) の反応系の基礎的考察として必要である。

この論文では、多成分系における上述 (2) の反応系の例として、種々の濃度の Cu-Bi, Ni-Bi 溶液に対するそれぞれ Ni, Cu の溶解速度を測定し、溶解現象について検討した結果について述べる。この反応系は次報で述べる予定の Cu-Ni 合金の液体 Bi への溶解現象において、Bi 中に溶出した Cu および Ni がそれぞれ合金成分の Ni および Cu の溶解におよぼす影響を予め考察しておく意味も含めて選んだものである。

II. 測定方法と試料

溶解速度の測定は、Ni, Cu および Ag などの純金属の液体 Bi への溶解速度の測定法として前報⁽¹⁾⁽²⁾で述べた化学分析法に基づき、同様な反応装置を使用して行なった。ただこの場合、液体が純 Bi でなく Cu あるいは Ni を溶質とする溶液であるから、以下に述べる Bi 溶液調製の操作が加わることになる。すなわち、パイレックス製反応管に連結した側管に秤量した適量の Bi を封入し、排気、融解およびガス出しを行なった後、予め加える溶質金属を測定温度で約 2 時間浸漬、溶解させてこの温度での飽和溶液を作る。つぎに所定の反応溶液の濃度となるよう計算した純 Bi をこの飽和溶液に加えて希釈する。この際 Bi の添加は、先端を細く引いた漏斗を使用し、その先端部分で融解した Bi が徐々に滴下するようにして行なった。この方法により、多量の Bi が固体の状態で直接溶液に加わることによる弊害、たとえば、溶液の温度低下による溶質金属の析出や溶液の汚染などを防いだ。Bi の添加が完了した後、一旦高真空に排気、約 1 時間放置した。このようにして調製された Bi 溶液は、前報⁽¹⁾の操作にしたがって反応管中へ移動、固体試料の溶解を開始させ、所定の時間ごとに反応液の一部を採取する。なお以上の操作に必要な雰囲気としてはアルゴンガスを作用した。つぎに溶解量の決定は採取した反応液の分光光度的分析により行なうが、その際予め加えた溶質量についても定量し、析出などによる濃度変化についても検討した。

使用した Bi の純度、および、固体試料ならびに溶液調製に使用した Ni, Cu の純度、形状、前処理はすべて前報⁽⁴⁾で報告したのと同じである。

III. 測定結果とその考察

溶解速度の測定は静的条件下、450°, 500°, 550°C の各温

度、Ar 雰囲気で行ない、また、予め加えた溶質の濃度としては各温度での飽和濃度までの数点を選んだ。

Fig. 1 Effect of Cu-concentration on concentration-time relationships for Ni-dissolution in Cu-Bi solution.

Fig. 2 Effect of Ni-concentration on concentration-time relationships for Cu-dissolution in Ni-Bi solution.

得られた Ni の Cu-Bi 溶液への溶解曲線は Fig. 1 に示される。各測定温度においていづれも、溶液中の Cu 濃度が増加するにつれ溶解曲線の立ち上りが緩くなり、また、Ni の飽和濃度も減少している。しかし、Cu-Bi 溶液への溶解曲線はいづれも純 Bi 液体 (図中溶質濃度 0 の曲線) と

比較して全く同型である。Fig. 2 は Cu の Ni-Bi 溶液への溶解曲線である。Fig. 1 とくらべて各温度での溶解曲線は重なり合っており、各曲線の立ち上りには Ni の場合のような規則性は見られないが、飽和濃度については、Ni の場合と丁度正反対に、溶液中の Ni 濃度の増加とともに増加する傾向を明瞭に示している。しかし、これらの溶解曲線もまた純液体 Bi に対するそれと比較してやはり同型であることがわかる。なお、以上の測定において、予め加えた Bi 溶液の溶質としての Cu, Ni の濃度はそれぞれ対応する固体金属 Ni, Cu の溶解によって変化することなく、分析誤差の範囲内で一定であった。

Ni および Cu の純液体 Bi への溶解については、その速度が飽和濃度 n_s と溶解時間 t での濃度 n の差に比例するとして導かれる一次の速度式

$$n = n_s \{1 - \exp(-K \cdot S/V \cdot t)\} \quad (1)$$

で表わされることを報告した⁽²⁾⁽³⁾。ここで、 K は溶解の速度恒数、 S, V はそれぞれ溶解にあづかる固体試料の表面積および液体の体積である。Cu-Bi, Ni-Bi 溶液への Ni, Cu の溶解曲線が前述したように純液体 Bi へのそれと同型であることから、これらの Bi 溶液に対する溶解曲線もまた (1) 式で表わされるものと見られる。(1) 式から溶解の速度パラメーター $\log n_s/n_s - n$ と t の関係

$$\log n_s/n_s - n = K \cdot S/V \cdot t \quad (2)$$

を実際に検討した結果はたとえば Fig. 3 に示される。これは 500°C での測定結果であるが、他の測定温度においてもいづれも良い直線関係が成り立ち、これらの Bi 溶液に対する Ni, Cu の溶解速度が前述の一次速度式 (1) で表現されることが確認された。

Fig. 3: Variation of $\log n_s/n_s - n$ with time for the Ni in Cu-Bi and Cu in Ni-Bi systems at 500°C.

このような溶解速度パラメーターと時間の直線関係から求めた溶解の速度恒数値、および、飽和濃度は Table 1 に

示される。Ni および Cu の溶解の速度恒数値はともに、それぞれ、溶液中の Cu および Ni 濃度の増加にしたがつ

Table 1 Solution rate constants and solubilities of Ni in Cu-Bi solution and Cu in Ni-Bi solution.

System	Temperature (°C)	Solute concentration (wt%) (at%)		Solution rate constant ($\times 10^4 \text{ cm/sec}$)	Solubility (wt%) (at%)	
Ni in Cu-Bi	450	0	0	2.6	2.89	9.56
		0.48	1.50	2.2	2.79	9.25
		0.75	2.36	1.9	2.73	9.16
		0.90	2.84	1.8	2.70	8.95
	500	0	0	2.9	4.38	14.0
		0.79	2.48	2.3	4.14	13.4
		1.06	3.33	2.0	4.05	13.1
		1.34	4.24	1.8	3.95	12.8
	550	0	0	2.9	5.55	17.3
		0.92	2.96	2.6	5.29	16.6
		1.38	4.38	2.3	5.10	15.8
		1.68	5.32	2.2	4.97	15.7
		2.10	6.59	2.0	4.89	15.5
		2.55	7.92	1.9	4.72	15.0
Cu in Ni-Bi	450	0	0	7.5	1.04	3.29
		0.48	1.59	6.2	1.08	3.40
		1.03	3.50	5.1	1.18	3.77
		1.48	4.96	4.5	1.28	4.04
		2.78	9.22	2.0	1.50	4.78
	500	0	0	10.1	1.34	4.22
		1.37	4.59	7.4	1.70	5.32
		2.04	6.90	6.1	1.75	5.48
		2.71	8.97	4.7	1.90	5.94
		4.16	13.4	2.2	2.03	6.33
	550	0	0	12.4	2.58	8.01
		1.14	3.95	11.2	2.76	8.54
		2.27	7.63	9.5	2.94	9.07
		3.25	10.7	8.1	3.09	9.50
		4.10	13.2	6.7	3.25	9.94
		5.42	16.9	5.2	3.38	10.3

て減少することがわかる。この減少の傾向は Fig. 4 に示される。すなわち、Ni, Cu の溶解の速度恒数値はそれぞれ対応する溶質の Cu, Ni 濃度 (at%) の増加に対し直線的に減少している。なお、図中の各直線の終点は予め加えた各溶質の飽和濃度にはほぼ等しく、このような直線関係がそれぞれ対応する Bi 溶液の溶質濃度の全域に対して成り立つことを示している。以上の結果から、Ni および Cu の Bi 溶液に対する溶解の速度恒数値 K は対応する溶質濃度 C (at%) に対し簡単な次式で表わすことができる。

$$K = K_0 - aC \quad (3)$$

ただし、 K_0 は各温度における Ni, Cu の純 Bi 液体への溶解の速度恒数である。Fig. 4 の直線の勾配を示す a の値は 450°, 500° および 550°C の各温度でそれぞれ;

Ni の Cu-Bi 溶液への溶解では $0.32, 0.26, 0.13 \times 10^{-4}$

Cu の Ni-Bi 溶液への溶解では $0.60, 0.58, 0.43 \times 10^{-4}$

であり、したがって、あらかじめ加えた溶質金属の溶解速度恒数におよぼす影響は温度が高くなるほど減少する傾向を示している。

すでに報告したように⁽²⁾、Ni, Cu の液体 Bi への溶解速

度が固体-液体の境界に想定される拡散層中での溶出粒子の拡散によって律速され、その速度恒数は拡散係数 D と

Fig. 4 Variation of solution rate constants with solute concentration for the Ni in Cu-Bi and Cu in Ni-Bi systems.

拡散層の厚さ δ の比, D/δ で与えられることを見出した。液体が Cu あるいは Ni を含む溶液の場合でも、得られた溶解の速度恒数の値から見て、溶解の律速段階はやはり拡散過程にあると考えられる。したがって、実測された溶液への溶解の速度恒数値のあらかじめ加えた溶質濃度に対する依存性は、拡散係数および拡散層の厚さのこの溶質濃度に対する依存性から説明されなければならない。しかし、溶解速度を決定すると考えられるこの二つの因子を全く別々に扱うことはなお考慮すべき点もあり、さらに、このような溶液系に対するこれらの因子の直接的な測定結果も見当らない。これらの因子、換言すれば、拡散過程の本質は述べるまでもなく溶液の性質に帰因する。この点から、ここではむしろ逆に溶解速度の測定結果を中心とし、溶液の性質との関連から拡散過程についての若干の考察を進めることとする。

まず、溶液の構造的な性質に注目すれば、その手掛かりの一つとして飽和濃度の問題を上げることができる。前に述べたように、Cu および Ni が共存する場合、それぞれ、Ni および Cu の飽和濃度が変化することが認められた。すなわち、Table 1 に示されている各系の飽和濃度(at%)を溶質濃度(at%)に対して画いた Fig. 5 に見られるように、Cu-Bi 溶液に対する Ni の飽和濃度は溶液中の Cu 濃度の増加に反して直線的な減少を示し、これとは逆に、Ni-Bi 溶液への Cu の飽和濃度は溶質の Ni 濃度とともに直線的に増加する。しかも、Ni および Cu についてそれぞれの直線の勾配は温度によらずほぼ一定である。したがって、Ni, Cu についてその飽和濃度 $n_s(\text{Ni})$, $n_s(\text{Cu})$ はそれぞれ次式で表わすことができる。

$$n_s(\text{Ni}) = n_s^0(\text{Ni}) - 0.29 n(\text{Cu}) \quad (4)$$

$$n_s(\text{Cu}) = n_s^0(\text{Cu}) + 0.14 n(\text{Ni}) \quad (5)$$

ただし、 $n_s^0(\text{Ni})$, $n_s^0(\text{Cu})$ は純 Bi 液体に対する Ni, Cu の飽

和濃度、 $n(\text{Cu})$, $n(\text{Ni})$ はあらかじめ加えた溶液中の Cu, Ni の溶質濃度である。

液体では、固体のような規則正しい原子配列は見られず、いわゆる格子点を考えるわけには行かない。液体の構造については種々のモデルが提出されているが、なお多くの問題点が残されている。ここでは、液体の原子は隣接する幾つかの原子で囲まれた空間、いわゆる、free volume の中で熱振動をしているという考から出発して見る。無論、この空間は格子点のように固定したものではなく、また、その体積も一定のものではないと考えられる。稀薄な溶液については、その溶質原子はやはり幾つかの溶媒原子によって囲まれた空間内を占めていると考えることができる。あるいは逆に、溶媒原子は溶質原子の占める空間—いわば溶質原子の席を提供すると表現することもできる。すでに述べたように、この空間の体積は必ずしも一定したものではないが、ここでは各溶媒原子はこの空間に平均的な寄与、すなわち、ある体積ずつの寄与をするとし、溶媒原子によるこの寄与が幾つか集まって初めて溶質原子の入りうる体積の空間—溶質原子の席でできると考えて見る。各溶媒原子の寄与する体積および溶質原子の席の体積が、それぞれ溶質の種類とどのような関

Fig. 5 Variation of solubility with solute concentration for the Ni in Cu-Bi and Cu in Ni-Bi systems.

係にあるかの理論的考察は別として、飽和濃度の測定結果にこのような仮定を適用して見る。

550°C 以下の比較的低い温度では、液体 Bi に対する Ni の飽和濃度は Cu のそれにくらべて約 2~3 倍大きい。いま、溶媒の各 Bi 原子の寄与する体積が溶質の Ni, Cu にかかわらず等しいとすれば、Ni の占める席の体積は Cu のそれより小さいことになる。あるいは、Ni, Cu の原子半径がほぼ等しいことから、Ni, Cu の占める席の体積が等しいと仮定すれば、Ni を溶質とする場合に各 Bi 原子の寄与する体積は Cu のそれよりも大きいことになる。この二つの見方を結びつけて、一つの席を取り囲む Bi 原子の数で表現すれば、(1) 純 Bi 液体では、Cu に対する数が Ni のそれより大きいといえる。同様な考えで、それぞれ Cu-Bi, Ni-Bi 溶液に対する Ni, Cu の飽和濃度を純 Bi 液体に対する場合と比較すれば、(2) Cu-Bi 溶液では Ni

の飽和濃度が Bi 液体の場合より減少することから、Cu-Bi 溶液で Ni の席を囲む Bi 原子の数は Bi 液体の場合より大きくなっていること、(3) Ni-Bi 溶液では、Cu の飽和濃度の増加から、逆に Cu を囲む Bi 原子の数は Bi 液体の場合より減少していることになる。すなわち、Ni は Cu が共存すればより多くの Bi 原子をその周囲に引き寄せ、Cu は Ni の共存により逆に周囲の Bi 原子を放出する傾向を示すと見なすことができる。したがって、それぞれ別々の Ni-Bi、Cu-Bi 溶液を混合して Ni、Cu の共存する Ni-Cu-Bi 溶液を作るとすれば、Cu を取り囲んでいる Bi 原子の一部は Cu を離れ、丁度共存する Ni の周囲に加わることになり、あたかもこのような Bi 原子の授受を通じて、Ni と Cu が比較的強い相互作用を持つ安定な組をなして溶液中に存在する傾向を持つと考えることができる。ただし、ここで組といつても、それは必ずしも、たとえば、Ni と Cu が 1:1 の対応をなすような構成の組を意味しているわけではない。

つぎに、溶解速度の律速段階と見られる拡散過程についてこのような考察をさらに進めて見る。まず、液体中の溶質原子の拡散は溶媒原子に囲まれた上述の空間から他の同様な空間への溶質原子の移行に基づくものと見ることができる。しかし、この空間は固体の格子点のように一定の位置を持たないから、空格子点を介して行なわれるような固体の拡散機構とは著しく異なるであろう。すでに前報⁽⁴⁾でも触れたように、このような液体中の拡散機構にあつては、拡散原子の 1 回の移動距離も必ずしも一定したものでなく、また、周囲を取り囲む溶媒原子が共同的にその位置を僅か変えることで溶質原子はこの空間を抜け出して隣りの空間へ移行できるだけでなく、さらに、空間の体積も原子大の一定したものでなくかなり任意の大きさを取り得ると考えられる。Ni、Cu の共存する Bi 溶液において、Ni と Cu の溶質原子間に比較的強い相互作用を仮定したが、このような液体中の拡散の機構に従えば、この Ni-Cu の組を拡散粒子の単位として考えることも可能である。拡散係数が拡散粒子の大きさに逆比例することは Stokes-Einstein の式をはじめ多くの式で対応づけられている。したがって、もし Ni-Cu の組を拡散粒子の単位とすれば、拡散速度は遅くなり、溶解の速度恒数値の減少に対応する。しかし、このような Ni-Cu の組の構成についてすでに触れたように、この組をただちに拡散粒子の単位と考えるよりも、やはり、Ni あるいは Cu 原子の単独の拡散を考え、共存する他の溶質原子との相互作用、すなわち、溶液中の Ni-Cu の相互作用をこの拡散に対する一種の抵抗と見る方が適当であろう。このような相互作用、もしくは、抵抗は一般に共存する他の溶質濃度の増加とともに増加すると見られるから、拡散速度は逆に減少することになる。したがって、これに対応して溶解の速度恒数も減少すると説明することができる。

このように、拡散について Ni-Cu の間の相互作用に注

目してきた。拡散するためには、その原子は少なくとも周囲を取り囲む他の原子との相互作用に打ち勝たなければなら

Fig. 6 Temperature dependencies of solution rate constant for the Ni in Cu-Bi and Cu in Ni-Bi systems.

ないと考えられる。そこで、溶解の活性化エネルギーからこの点について検討する。Fig. 6 は得られた溶解の速度恒数と溶質濃度の関係から、Ni、Cu について、それぞれ同一の溶質濃度に対する速度恒数の対数値を $1/T^{\circ}K$ に対して画いた例である。この結果は直線関係を示し、これから求める溶解の活性化エネルギー値は Table 2 に示される。この表から、Ni、Cu に対していづれも溶質濃度の増加とともに増加することがわかる。溶解速度が拡散過程で決められるときは、一般に溶解の活性化エネルギーは拡散の活性化エネルギーに対応し、この値は拡散するために打ち勝たなくてはならない相互作用の程度を示すものと見なせる。したがってこの結果もまた、拡散に対する Ni-Cu の相互作用についての前述の考察と一致している。

Table 2 Activation energies for dissolution of Ni in Cu-Bi solution and Cu in Ni-Bi solution.

System	Solute concentration (at%)	Activation energy (kcal/g-atom)
Ni in Cu-Bi	0	2.1
	2.5	4.2
Cu in Ni-Bi	0	6.0
	2.5	8.3
	5.0	10.6

拡散過程におけるいま一つの因子—拡散層の性質に触れることなく以上の考察を行なった。拡散層の性質を液体の構造的な性質と関連して考察することは興味ある問題である。しかし、たとえば Ni および Cu の共存する Bi 溶液中の拡散層が Ni あるいは Cu のみを含む場合の拡散層と果してどのような差異があるか、あるいはまた、溶液中の Ni-Cu の相互作用があるとして、それがどのような影響

を拡散層に与えるかは、むしろその一つの方法として、このような溶解現象からも考察されるべき問題ともいえる。この点については、さらに種々の反応系の溶解現象を総合して考察する予定である。

IV. 総 括

Ni および Cu のそれぞれ Cu-Bi, Ni-Bi 溶液への静的条件下の溶解速度を 450°, 500°, 550°C の各温度で測定し、溶解現象について検討した。その結果、

(1) このような Bi 溶液に対する Ni, Cu の溶解速度は、純 Bi 液体に対する場合と同じく、1 次の速度式 $n = n_s \{1 - \exp(-K \cdot S/V \cdot t)\}$ で表わされること、および、拡散過程で律速されるものと見らる。

(2) Ni および Cu の溶解の速度恒数値は、それぞれ、共存する Cu, Ni の溶質濃度の増加に対して直線的に減少する。

(3) Ni の Cu-Bi 溶液に対する飽和濃度は Cu 濃度に比例して直線的に減少するが、Cu の Ni-Bi 溶液での飽和濃度は Ni 濃度の増加とともに直線的に増加する。

(4) 以上の結果から、Ni および Cu が共存する Bi 溶液にあつては、Bi 原子の授受を通じて Ni と Cu が比較的強い相互作用を持つ Ni-Cu の組を作る傾向があると考え、この点から主として拡散の機構について検討した。

本研究は大阪大学教授佐野忠雄博士の終始御懇篤な御指導のもとに行なわれたものであることを付記して衷心より謝意を表する。また常に有益な御討論を賜わつた井本正介博士はじめ研究室の諸兄に感謝の意を表する。